

10/077, 701

(FILE 'HOME' ENTERED AT 11:27:16 ON 17 SEP 2003)

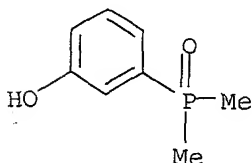
FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 11:28:39 ON 17 SEP 2003

L1	23 S	PHENOL AND DIMETHYLPHOSPHINYL
L2	0 S	PHENOL AND (DIMETHYLPHENYLPHOSPHINYL)
L3	29 S	PHENOL AND METHYLPHENYL AND PHOSPHINYL
L4	2 S	PHENOL AND 4 (2W) BIS (2W) 4 (W) METHYLPHENYL (2W) PHOSPHINYL
L5	0 S	PHENOL AND 4 (2W) BIS (2W) 1 (W) NAPHTHYL (2W) PHOSPHINYL
L6	0 S	PHENOL AND NAPHTHYL AND PHOSPHINYL
L7	128 S	HYDROXYPHENYL AND PHOSPHINE (W) OXIDE
L8	0 S	L7 AND NAPHTHYL
L9	1 S	PHENOL AND PHENOXYPHENYL AND PHOSPHINYL
L10	2 S	PHENOL AND TRIMETHYLPHENYL AND PHOSPHINYL
L11	25 S	PHENOL AND BUTYL AND PHOSPHINYL
L12	35 S	PHENOL AND DIMETHYLETHYL AND PHOSPHINYL
L13	0 S	NAPHTHALENE
L14	317147 S	NAPHTHALENE
L15	20 S	PHENOL AND BIS (3W) DIMETHYLETHYL AND PHOSPHINYL
L16	5 S	PHENOL AND (4 (2W) BIS (3W) DIMETHYLETHYL) AND PHOSPHINYL
L17	0 S	NAPHTHYL AND PHOSHINYL
L18	78 S	NAPHTHYL AND PHOSPHINYL
L19	0 S	L18 AND PHENOL
L20	0 S	L18 AND HYDROXYPHENYL
L21	9 S	NAPHTHALENE AND HYDROXYPHENYL AND PHOSPHINYL
L22	4 S	NAPHTHYL (W) PHOSPHINYL
L23	0 S	NAPHTHYLPHOSPHINYL AND PHENOL
L24	2 S	NAPHTHYLPHOSPHINYL
L25	1 S	DINAPHTHYLPHOSPHINYL

FILE 'CAPLUS' ENTERED AT 11:56:23 ON 17 SEP 2003

L26	2 S	27947-42-8#/RN
L27	5 S	27947-41-7#/RN
L28	2 S	452310-97-3#/RN
L29	2 S	452311-00-1#/RN
L30	2 S	452311-04-5#/RN

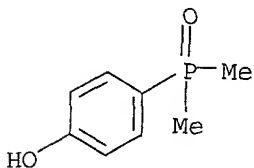
RN 27947-42-8 REGISTRY  
 CN Phenol, 3-(dimethylphosphinyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN Phenol, m-(dimethylphosphinyl)- (8CI)  
 FS 3D CONCORD  
 MF C8 H11 O2 P  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAPLUS  
 (\*File contains numerically searchable property data)



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

2 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
 2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)

L1 ANSWER 23 OF 23 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
 RN 27947-41-7 REGISTRY  
 CN Phenol, 4-(dimethylphosphinyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN Phenol, p-(dimethylphosphinyl)- (8CI)  
 FS 3D CONCORD  
 MF C8 H11 O2 P  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAPLUS, CHEMCATS  
 (\*File contains numerically searchable property data)

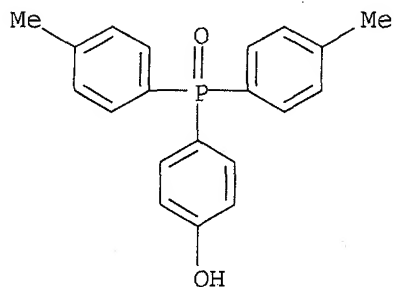


*general species of formula (I)*

\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

5 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
 5 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)

RN 452310-89-3 REGISTRY  
CN Phenol, 4-[bis(4-methylphenyl)phosphinyl]- (9CI) (CA INDEX  
NAME)  
FS 3D CONCORD  
MF C20 H19 O2 P  
SR CA  
LC STN Files: CA, CAPLUS, USPATFULL

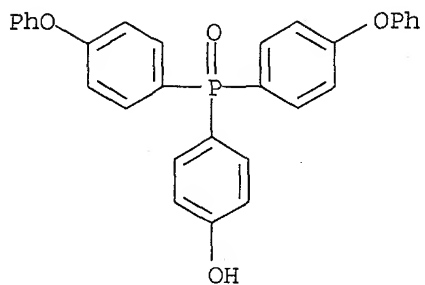


cl. 4

\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

2 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)

RN 452310-97-3 REGISTRY  
CN Phenol, 4-[bis(4-phenoxyphenyl)phosphinyl]- (9CI) (CA INDEX  
NAME)  
FS 3D CONCORD  
MF C30 H23 O4 P  
SR CA  
LC STN Files: CA, CAPLUS, USPATFULL

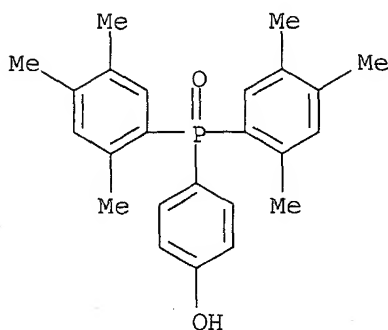


cl. 7

\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

2 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)

RN 452311-00-1 REGISTRY  
CN Phenol, 4-[bis(2,4,5-trimethylphenyl)phosphinyl]- (9CI) (CA  
INDEX NAME)  
FS 3D CONCORD  
MF C24 H27 O2 P  
SR CA  
LC STN Files: CA, CAPLUS, USPATFULL

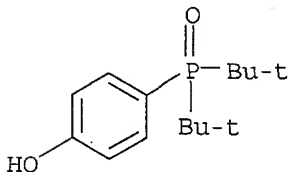


cl. 8

\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

2 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)

RN 452311-04-5 REGISTRY  
CN Phenol, 4-[bis(1,1-dimethylethyl)phosphinyl]- (9CI) (CA INDEX  
NAME)  
FS 3D CONCORD  
MF C14 H23 O2 P  
SR CA  
LC STN Files: CA, CAPLUS, USPATFULL



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

2 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)

10/077, 701

(FILE 'HOME' ENTERED AT 08:15:10 ON 17 SEP 2003)

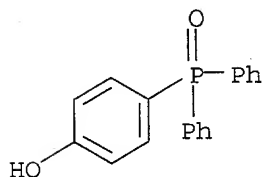
FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 08:17:11 ON 17 SEP 2003

L1	10 S	DIPHENYL AND HYDROXYPHENYL AND PHOSPHINE(W) OXIDE
L2	1 S	4 (W) HYDROXYPHENYL AND DIPHENYLPHOSPHINE(W) OXIDE
L3	8 S	DIPHENYLPHOSPHINYL(W) PHENOL
L4	56 S	4 (W) HYDROXYPHENYL AND PHOSPHINE(W) OXIDE
L5	2958 S	TRIPHENYLPHOSPHINE(W) OXIDE
L6	92 S	((P OR 4) (W) HYDROXYPHENYL) AND (PHOSPHINE(W) OXIDE)
L7	0 S	4-DIPHENYLPHOSPHINYL(W) PHENOL
L8	0 S	(4 OR P) (W) DIPHENYLPHOSPHINYL(W) PHENOL
L9	0 S	DIPHENYLPHOSHINYL(W) PHENOL
L10	8 S	DIPHENYLPHOSPHINYL(W) PHENOL
L11	24 S	PHENOL AND 4 (W) DIPHENYLPHOSPHINYL

FILE 'CAPLUS' ENTERED AT 08:46:27 ON 17 SEP 2003

L12	19 S	797-71-7#/RN
L13	21 S	795-43-7#/RN
L14	18 S	793-43-1#/RN
L15	12 S	L14 NOT L13

RN 793-43-1 REGISTRY  
CN Phenol, 4-(diphenylphosphinyl)- (9CI) (CA INDEX NAME)  
OTHER CA INDEX NAMES:  
CN Phenol, p-(diphenylphosphinyl)- (6CI, 7CI, 8CI)  
FS 3D CONCORD  
MF C18 H15 O2 P  
CI COM  
LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS,  
TOXCENTER,  
USPATFULL  
(\*File contains numerically searchable property data)

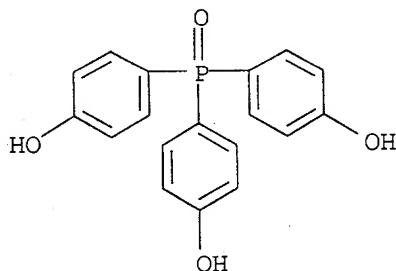


\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

18 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
1 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
18 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)  
3 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)



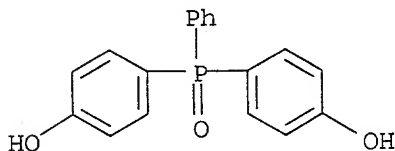
RN 797-71-7 REGISTRY  
 CN Phenol, 4,4',4''-phosphinyldynetris- (9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN Phenol, 4,4',4''-phosphinyldynettri- (6CI, 7CI, 8CI)  
 OTHER NAMES:  
 CN 4,4',4''-Phosphinyldynetris[phenol]  
 CN **Tris(4-hydroxyphenyl)phosphine oxide**  
 CN **Tris(p-hydroxyphenyl)phosphine oxide**  
 FS 3D CONCORD  
 MF C18 H15 O4 P  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CSCHEM, IFICDB,  
 IFIPAT, IFIUDB, TOXCENTER, USPATFULL  
 (\*File contains numerically searchable property data)



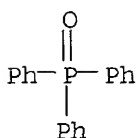
**\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\***

19 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
 19 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)  
 3 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

L4 ANSWER 56 OF 56 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
 RN 795-43-7 REGISTRY  
 CN Phenol, 4,4'-(phenylphosphinyldiene)bis- (9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN Phenol, 4,4'-(phenylphosphinyldiene)di- (6CI, 7CI, 8CI)  
 OTHER NAMES:  
 CN **Bis(4-hydroxyphenyl)phenylphosphine oxide**  
 FS 3D CONCORD  
 MF C18 H15 O3 P  
 CI COM  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS, CHEMLIST,  
 CSCHEM, USPATFULL  
 (\*File contains numerically searchable property data)  
 Other Sources: EINECS\*\*  
 (\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



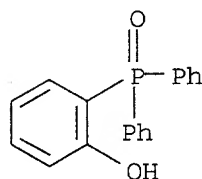
RN 791-28-6 REGISTRY  
 CN Phosphine oxide, triphenyl- (6CI, 8CI, 9CI) (CA INDEX NAME)  
 OTHER NAMES:  
 CN NSC 398  
 CN TPPO  
 CN Triphenyl phosphorus oxide  
 CN Triphenylphosphine monoxide  
 CN **Triphenylphosphine oxide**  
 FS 3D CONCORD  
 DR 47027-44-1  
 MF C18 H15 O P  
 CI COM  
 LC STN Files: AGRICOLA, ANABSTR, AQUIRE, BEILSTEIN\*, BIOBUSINESS, BIOSIS,  
 CA, CANCERLIT, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CBNB, CEN, CHEMCATS,  
 CHEMINFORMRX, CHEMLIST, CIN, CSCHM, CSNB, DETHERM\*, DIPPR\*, GMELIN\*,  
 HODOC\*, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB, MEDLINE, MSDS-OHS, PIRA, PROMT, RTECS\*,  
 SPECINFO, TOXCENTER, ULIDAT, USPAT2, USPATFULL  
 (\*File contains numerically searchable property data)  
 Other Sources: EINECS\*\*, NDSL\*\*, TSCA\*\*  
 (\*\*Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

2499 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
 110 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA  
 2502 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)  
 49 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

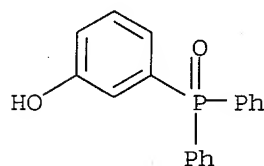
RN 16522-52-4 REGISTRY  
 CN **Phenol, 2-(diphenylphosphinyl)- (9CI)** (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN **Phosphine oxide, (o-hydroxyphenyl)diphenyl- (8CI)**  
 OTHER NAMES:  
 CN **2-Diphenylphosphinyl phenol**  
 FS 3D CONCORD  
 MF C18 H15 O2 P  
 CI COM  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS  
 (\*File contains numerically searchable property data)



**\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\***

17 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
 17 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)

L1 ANSWER 10 OF 10 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS on STN  
 RN 13145-82-9 REGISTRY  
 CN **Phenol, 3-(diphenylphosphinyl)- (9CI)** (CA INDEX NAME)  
 OTHER CA INDEX NAMES:  
 CN **Phenol, m-(diphenylphosphinyl)- (6CI, 7CI, 8CI)**  
 OTHER NAMES:  
 CN **(3-Hydroxyphenyl)diphenylphosphine oxide**  
 FS 3D CONCORD  
 MF C18 H15 O2 P  
 LC STN Files: BEILSTEIN\*, CA, CAOLD, CAPLUS, CHEMCATS  
 (\*File contains numerically searchable property data)



**\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\***

6 REFERENCES IN FILE CA (1937 TO DATE)  
 6 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1937 TO DATE)  
 2 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

# WEST Search History

10/077,701

DATE: Wednesday, September 17, 2003

**Set Name Query**

side by side

**Hit Count Set Name**

result set

*DB=JPAB,EPAB,DWPI,TDBD; PLUR=YES; OP=ADJ*

L3 (hydroxyaryl or hydroxyphenyl or phenol\$3) near5  
((phosphine adj oxide) or phosphineoxide or  
phosphinyl\$)

54 L3

*DB=USPT,PGPB; PLUR=YES; OP=ADJ*

L2 (hydroxyaryl or hydroxyphenyl or phenol\$3) near5  
((phosphine adj oxide) or phosphineoxide or  
phosphinyl\$)

91 L2

*DB=DWPI; PLUR=YES; OP=ADJ*

L1 jp-2000186186-\$.did.

1 L1

END OF SEARCH HISTORY

# WEST Search History

10/077,701

DATE: Wednesday, September 17, 2003

<u>Set Name</u> side by side	<u>Query</u>	<u>Hit Count</u>	<u>Set Name</u> result set
<i>DB=USPT; PLUR=YES; OP=ADJ</i>			
L26	5262456.pn.	1	L26
<i>DB=DWPI; PLUR=YES; OP=ADJ</i>			
L25	ep-412425-\$.did.	1	L25
L24	jp-61134395-\$.did.	1	L24
<i>DB=USPT; PLUR=YES; OP=ADJ</i>			
L23	5086156.pn.	1	L23
L22	4973631.pn.	1	L22
L21	3751481.pn.	1	L21
L20	6097100.pn.	1	L20
L19	5648171.pn.	1	L19
L18	5587243.pn.	1	L18
L17	5576357.pn.	1	L17
L16	5508462.pn.	1	L16
L15	5458978.pn.	1	L15
L14	5399654.pn.	1	L14
L13	5376453.pn.	1	L13
L12	4866155.pn.	1	L12
L11	4444960.pn.	1	L11
L10	4345059.pn.	1	L10
L9	4284549.pn.	1	L9
L8	4256625.pn.	1	L8
L7	4251429.pn.	1	L7
L6	4221694.pn.	1	L6
L5	4211687.pn.	1	L5
L4	4187259.pn.	1	L4
L3	4126602.pn.	1	L3
L2	3852362.pn.	1	L2
L1	3784638.pn.	1	L1

WEST

## End of Result Set



Generate Collection

Print

JP 2000-186186

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jul 4, 2000

DERWENT-ACC-NO: 2000-589640

DERWENT-WEEK: 200060

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame resisting resin composition for semiconductor sealing material

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SUMITOMO BAKELITE CO LTD

CODE

SUMB

PRIORITY-DATA: 1998JP-0364988 (December 22, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 2000186186 A

July 4, 2000

007

C08L063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2000186186A

December 22, 1998

1998JP-0364988

INT-CL (IPC): B32 B 27/18; B32 B 27/38; C08 G 59/62; C08 K 5/5397; C08 L 63/00; H01 L 23/29; H01 L 23/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000186186A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A flame resisting resin composition, comprises an epoxy resin, a curing agent and an organophosphorus compound.

DETAILED DESCRIPTION - A flame resisting resin composition, comprises:

(A) an epoxy resin having at least two epoxy groups and no halogen atom in one molecule;

(B) a curing agent; and

(C) an organophosphorus compound of formula (I) having at least one phosphorus-carbon bond and at least two hydroxyl group in one molecule.

R1 = hydrogen or hydroxyl group.

The phosphorus content in the resin composition is between 0.3 and 5% by weight.

An INDEPENDENT CLAIM is included for a semiconductor sealing material comprising the above-mentioned flame resisting resin composition and a filler.

JP 2000-186186

AN 2000:448316 CAPLUS  
DN 133:75021  
TI Flame retardant epoxy resin compositions and semiconductor device sealants

and laminated boards therefrom  
IN Ito, Mikio; Hirose, Hiroshi  
PA Sumitomo Bakelite Co., Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.  
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L063-00

ICS B32B027-18; B32B027-38; C08G059-62; C08K005-5397; H01L023-29; H01L023-31

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
Section cross-reference(s): 29, 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000186186	A2	20000704	JP 1998-364988	19981222
PRAI	JP 1998-364988		19981222		
OS	MARPAT 133:75021				

AB The compns. contain halogen-free epoxy resins having .gtoreq.2 epoxy groups, crosslinking agents, and organophosphorus compds. having .gtoreq.1

P-C covalent bonds and .gtoreq.2 OH groups and show P content 0.3-5%.

Thus, a compn. contg. SiO<sub>2</sub> 80, YX 4000H (biphenyl-type epoxy resin) 10.7, XL 225-3L (xylok resin) 5.2, and bis(p-hydroxyphenyl)phenylphosphine

oxide

4.1 parts was molded into a test piece with fire resistance (UL 94) V-0.

A semiconductor device sealed with the compn. showed good reliability after 1000 h at 125.degree. and 100% relative humidity.

ST fire resistance epoxy resin hydroxyphenylphosphine semiconductor; prepreg copper clad laminate peel strength

IT Electric insulators  
Electronic packaging materials  
Fire-resistant materials  
Fireproofing agents  
Printed circuit boards  
Semiconductor devices

(flame retardant epoxy resin compns. contg. organophosphorus compds. for semiconductor devices and laminated boards)

IT Epoxy resins, uses  
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(flame retardant epoxy resin compns. contg. organophosphorus compds. for semiconductor devices and laminated boards)

IT Laminated plastics, uses  
RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(flame retardant epoxy resin compns. contg. organophosphorus compds. for semiconductor devices and laminated boards)

IT Glass fiber fabrics  
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(prepregs; flame retardant epoxy resin compns. contg. organophosphorus compds. for semiconductor devices and laminated boards)

IT 795-43-7P, Bis(4-hydroxyphenyl)phenylphosphine oxide 797-71-7P, Tris(4-hydroxyphenyl)phosphine oxide

RL: IMF (Industrial manufacture); MOA (Modifier or additive use); PREP

(Preparation); USES (Uses)  
 (flame retardant epoxy resin compns. contg. organophosphorus compds.  
 for semiconductor devices and laminated boards)

IT 89118-70-7, YX 4000H 169941-31-5, Phenol-p-xylylene glycol dimethyl  
 ether-3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diglycidyoxybiphenyl copolymer  
 217188-24-4, Dicyandiamide-Epiclon N 770 copolymer  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or  
 engineered material use); USES (Uses)  
 (flame retardant epoxy resin compns. contg. organophosphorus compds.  
 for semiconductor devices and laminated boards)

IT 7440-50-8, Copper, uses  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (foil; flame retardant epoxy resin compns. contg. organophosphorus  
 compds. for semiconductor devices and laminated boards)

IT 799-55-3P, Bis(4-methoxyphenyl)phenylphosphine oxide 14180-51-9P,  
 Bis(p-methoxyphenyl)phenylphosphine  
 RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation);

RACT  
 (Reactant or reagent)  
 (for organophosphorus compd. prepn.; flame retardant epoxy resin  
 compns. contg. organophosphorus compds. for semiconductor devices and  
 laminated boards)

IT 104-92-7, p-Bromoanisole 644-97-3, Dichlorophenylphosphine 7719-12-2,  
 Phosphorus trichloride  
 RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
 (for organophosphorus compd. prepn.; flame retardant epoxy resin  
 compns. contg. organophosphorus compds. for semiconductor devices and  
 laminated boards)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186186

(P2000-186186A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テコード*(参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	B 4 J 0 0 2
	27/38		4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 M 1 0 9
C 0 8 K 5/5397		C 0 8 K 5/5397	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-364988

(22) 出願日 平成10年12月22日(1998. 12. 22)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 伊藤 幹雄

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 浩

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物並びにこれを用いた半導体封止材料および積層板

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化合物を添加することなく高度な難燃性を有し、かつ優れた信頼性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、且つハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂

(A)、硬化剤(B)、および1分子内に少なくとも1個のリン原子と炭素原子が共有結合した構造を有し、且つ1分子内に少なくとも2個の水酸基を有する有機リン化合物(C)とからなる樹脂組成物であり、且つ樹脂組成物中のリン含量が0.3重量%以上5重量%以下とする。

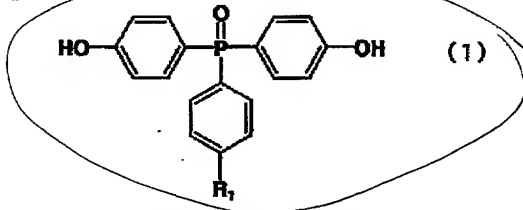
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、且つハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、および1分子内に少なくとも1個のリン原子と炭素原子が共有結合した構造を有し、且つ1分子内に少なくとも2個の水酸基を有する有機リン化合物(C)とからなる樹脂組成物であって、且つ樹脂組成物中のリン含量が0.3重量%以上5重量%以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 硬化剤(B)が1分子内に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有する化合物もしくは樹脂である、請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 有機リン化合物(C)が一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする、請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

## 【化1】



式中、R<sub>1</sub>は、水酸基または、水素原子を表す。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物と充填剤とで基本的に構成されることを特徴とする半導体封止材料。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物と基材とで基本的に構成されることを特徴とする積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しなくても優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物、並びにこれを用いた半導体封止材料および積層板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂などに代表される、熱硬化性樹脂はその優れた特性から電気および電子機器部品などに広く使用されて、火災に対する安全性を確保するため難燃性が付与されている例が多い。これらの樹脂の難燃化は従来臭素化エポキシなどのハロゲン含有化合物を用いることが一般的であった。これらのハロゲン含有化合物は高度な難燃性を有するが、芳香族臭素化合物は、熱分解で腐食性の臭素および、臭化水素を分離するだけではなく、酸素存在下で分解した場合に、毒性の高いポリブロムジベンゾフラン、およびポリブロムジベンゾオキシンを形成する可能性がある。また、臭素を含有する老朽廃材やゴミ処理は極めて困難である。

【0003】このような理由から臭素含有難燃剤に代わる難燃剤としてリン化合物が広く検討されているのは周

知の事実である。しかしエポキシ樹脂系にリン酸エステルなどを用いる場合、ブリードや、加水分解性の問題で使用できる範囲に限られる。また、フェノール性水酸基などの官能基を持った一般的なリン酸エステル化合物は加水分解により遊離のリン酸が生成し、電気的特性、信頼性に著しく劣化させるという欠点が生じていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本研究は前述の問題点を解決すべく鋭意検討した結果なされたものであり、ハロゲン化合物を添加することなく高度な難燃性を有し、かつ製品の特性を悪化させない樹脂組成物を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有し、且つハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂(A)、硬化剤(B)、および1分子内に少なくとも1個のリン原子と炭素原子が共有結合した構造を有し、且つ1分子内に少なくとも2個の水酸基を有する有機リン化合物(C)とからなる樹脂組成物であって、且つ樹脂組成物中のリン含量が0.3重量%以上5重量%以下であることを特徴とする難燃性樹脂組成物、並びにこれを用いた半導体封止材料および積層板である。

## 【0006】

【発明の実施の形態】前述のように、エポキシ樹脂系にリン酸エステルなどを用いる場合、ブリードや、加水分解性の問題で使用できる範囲に限られる。また、フェノール性水酸基などの官能基を持った一般的なリン酸エステル化合物は加水分解により遊離のリン酸が生成し、電気的特性、信頼性に著しく劣化させるという欠点が生じていた。本発明においてはこのような問題を解決するため、耐加水分解性に対して安定なP-C結合を有するリン化合物を生成するため、トリフェニルホスフィンオキサイド構造にフェノール性水酸基を少なくとも2個有することによって、樹脂マトリックスと強固に結合することで、難燃性と信頼性を両立させることを技術骨子とするものである。

【0007】本発明における1分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有しかつハロゲン原子を含まないエポキシ樹脂(A)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、芳香族アミンおよび複素環式窒素塩基からのN-グリシジル化合物、例えばN,N-ジグリシジルアニリン、トリグリシジルイソシアヌレート、N,N,N',N'-テトラグリシジルービス(p-アミノフェニル)-メタンなどが例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。これらは何種類かを併用して用いることもできる。

ただし本発明がハロゲン系難燃剤を用いない樹脂組成物を標榜する以上、臭素化ビスフェノールAエポキシや臭素化ノボラックエポキシなどの含ハロゲンエポキシは除外するが、エポキシ樹脂の製造工程上、エピクロヒドリンを起源とする通常のエポキシ樹脂に含まれる塩素はやむを得ず混入することになる。ただしその量は当業者に公知のレベルで加水分解性塩素にて数百ppmのオーダーである。

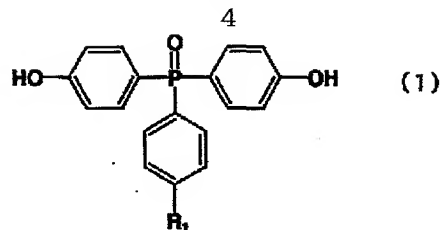
【0008】本発明で用いる硬化剤(B)としては、当業者において公知のものはすべて用いることができるが、特に、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジシクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,1'-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、ジシアノジアミドなどのアミン類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリパラオキシスチレンなどのポリオキシスチレン、フェノールアラキル樹脂、ナフトール系アラキル樹脂などの、ベンゼン環、ナフトリン環その他の芳香族性の環に結合する水素原子が水酸基で置換されたフェノール化合物と、カルボニル化合物の共縮合によって得られるフェノール樹脂や酸無水物などが例示されるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0009】半導体封止材料用の樹脂組成物としては、耐湿性、信頼性などから、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリパラオキシスチレンなどのポリオキシスチレン、フェノールアラキル樹脂、ナフトール系アラキル樹脂などを用いるのが好ましい。

【0010】次に、本発明で用いる有機リン化合物(C)は、一般式(1)で表される化合物が例示され、  
The Journal of Organic Chemistry, 60, 3499 (1995)に記載の方法で合成される。

【0011】

【化1】



式中、R<sub>1</sub>は、水酸基または、水素原子を表す。

【0012】4-ブプロモアニソールと、ジクロロフェニルホスフィンまたはトリクロロホスフィンとを反応させ、メトキシ基置換ホスフィンオキシサイドを得て、トリブプロモ硼素により水酸基置換ホスフィンオキシサイドが誘導される。

【0013】エポキシ樹脂(A)と、硬化剤(B)の配合割合は、(C)成分が水酸基を持つため、これらを考慮して任意に設定される。しかし、いずれかの官能基が大過剰になると耐湿性、成形性、硬化物の電気特性が低下し、好ましくない。(C)成分の割合は、樹脂組成物中のリン含量、すなわちリン原子としての重量割合が0.3重量%以上5重量%以下の範囲になるように含有させる。その割合が0.3重量%未満では難燃性の効果がなく、また、5重量%を越えると耐熱性、耐湿性が低下したり、成形性に悪影響を与えるので好ましくない。

【0014】本発明の難燃性樹脂組成物は、ハロゲン化合物を添加することなく高度な難燃性を有し、かつ製品の特性を悪化させない熱硬化性樹脂であり、半導体素子の封止を始め、電子部品や電気部品の封止、被覆、絶縁、積層板、金属張り積層板などにも好適に使用されるものである。

【0015】半導体素子の封止材料としては、充填剤として、シリカ粉末、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト、クレー、マイカ、などを配合し、必要に応じて、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド類、エステル類、パラフィン類などの離型剤、カーボンブラック、ベンガラなどの着色剤、種々の硬化促進剤など当業者において公知の添加剤を用いて、封止用樹脂組成物として使用できる。本発明の難燃性樹脂組成物と充填剤、その他を所定の組成比に選択し、ミキサーなどにより十分均一になるように混合した後、熱ロールによる混練、またはニーダなどによる混合処理を行い、冷却、固化させ、適当な大きさに粉砕することで、半導体封止材料を得ることができ、トランスファー成形、射出成形などによって半導体素子の封止に好適に用いられる。

【0016】また、本発明による難燃性樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスは、被覆や積層板の製造などに用いられる。積層板の製造には、このワニスを、紙、ガラス繊維布、ガラス不織布、あるいはガラス以外を成分とする布などの基材に塗布、含浸させ、乾燥炉中で80~200℃の範囲内で乾燥させることにより、プリプレグを調製する。これを加熱・加圧して積層板、あ

るいはプリント配線板用の金属張り積層板などを製造する。

【0017】本発明による難燃性樹脂組成物のワニスの調製には通常の溶剤が用いられる。用いられる溶剤は、組成の一部あるいはすべてに対して良好な溶解性を示すことが必要であるが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を用いることができる。用いられる溶剤の例を挙げると、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、イソブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの各種グリコールエーテル系溶剤、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのジアルキルグリコールエーテル系溶剤、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶剤があり、これらは何種類かを併用して用いることもできる。

#### 【0018】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。先ず、前記(C)成分である有機リン化合物の合成例1、2について述べ、次に、これらの有機リン化合物を配合して、半導体封止材料及び積層板を調製する実施例1~5について述べる。

【0019】(合成例1) 攪拌機、滴下ロート、冷却管をつけた3Lのフラスコに300mlの乾燥THFと37.8g(1.5mol)のマグネシウム片を入れ、p-プロモアニソール7.5ml(60mmol)を加えた。グリニア反応が終わったら、89.8ml(0.72mol)のp-プロモアニソールを1時間かけて加えた。さらに、1時間攪拌し、92.4ml(0.39mol)のジクロロフェニルホスフィンをつゆくり滴下し、滴下後1時間攪拌した。10%塩酸溶液1Lに100gの水を入れた冷塩酸溶液に注ぎ、エーテル抽出して75.1g(収率57%)のビス(p-メトキシフェニル)フェニルホスフィンを得た。

【0020】73.0g(220mmol)のビス(p-

メトキシフェニル)フェニルホスフィンを2.5Lの水に37g(230mmol)の過マンガン酸カリ溶液を加えた。室温で16時間攪拌し、クロロホルム抽出して水洗し、ビス(p-メトキシフェニル)フェニルホスフィンオキサイド66.9g(収率90%)を得た。

【0021】ビス(p-メトキシフェニル)フェニルホスフィンオキサイド65.2g(139mmol)と1Lのメチレンクロライドを攪拌機と冷却管がついた2Lのフラスコに入れ、アセトン/ドライアイス浴で-78℃に冷却した。そこに3臭化硼素200g(798mmol)を入れ、室温まで昇温し、24時間攪拌した。2Lの冷水に注ぎ、加熱して溶媒を除き、エチルアセテートで抽出して40.9g(収率95%)のビス(p-ヒドロキシフェニル)フェニルホスフィンオキサイド(以下、生成物(a)とする)を得た。融点は232℃で元素分析によりリン含量は9.9%であった。また、水酸当量は、157g/eqであった。

【0022】(合成例2) ジクロロフェニルホスフィンの代わりに3塩化リンを用いた以外は合成例1と同様にトリス(4-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド(以下、生成物(b)とする)を得た。融点は273℃で元素分析によりリン含量は9.3%であった。また、水酸当量は、109g/eqであった。

【0023】(実施例1) 溶融シリカ80重量部、YX-4000H(油化シェルエポキシ製ビフェニル型エポキシ樹脂エポキシ当量195g/eq)10.7重量部、XL-225-3L(三井化学製ザイロック樹脂水酸基当量175g/eq)5.2重量部、合成例1によって得られた生成物(a)4.1重量部、離型剤(天然カルナバワックス)0.3重量部、顔料(カーボンブラック)0.2重量部、カップリング剤(日本ユニカー製A-186)0.3重量部を配合した。この後熱ロールを用いて混練し、半導体封止用成形材料を得た。この成形材料について、スパイラルフロー、硬化性、難燃性、および信頼性を測定した。スパイラルフローは、EMMI規格に準じた金型を使用して175℃、70kgf/cm<sup>2</sup>の条件で測定した。硬化性は175℃120秒成形時の成形品バーコール硬度で評価した。難燃性試験は、175℃で3分成形した後、175℃で8時間後硬化を行い厚さ1.6mmの難燃性試験サンプルを作製し、UL-94規格に従い垂直法により評価した。また、信頼性は、難燃性試験サンプルと同様な成形条件によって、模擬素子を搭載したモニターIC(16pDIP)を成形し、これを125℃、100%の温湿条件で1000時間放置後の不良数によって信頼性を評価した。

【0024】(実施例2~4) ビフェニル型エポキシ樹脂YX-4000H、ザイロック樹脂XL-225-3L、合成例1によって得られた生成物(a)又は合成例2によって得られた生成物(b)を第1表に従って配合

した以外は、実施例1と同様にして、成形材料を調製し、スパイラルフロー、硬化性、難燃性、および信頼性を評価した。

【0025】(比較例1~4)各成分を第2表に従って配合した以外は、実施例1と同様にして成形材料を調製\*

\*し、スパイラルフロー、硬化性、難燃性、および信頼性を評価した。実施例1~4および比較例1~3の評価結果を、それぞれ第1表及び第2表にまとめて示した。

【0026】

【表1】

第1表

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配合量(重量部)				
溶融シリカ	80.0	80.0	80.0	80.0
YX-4000H	10.7	10.6	11.0	11.8
XL-225	5.2	8.4	—	3.9
生成物(a)	4.1	1.0	9.0	—
生成物(b)	—	—	—	4.3
天然カルナバワックス	0.3	0.3	0.3	0.3
カーボン	0.2	0.2	0.2	0.2
A-186	0.3	0.3	0.3	0.3
リン成分(樹脂組成物中の重量%)	2.0	0.5	4.5	2.0
特性				
スパイラルフロー(cm)	89	94	78	83
硬化性(パネール硬度)	71	65	78	74
耐燃性試験(UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0
信頼性(不良品/サンプル)	0/20	0/20	0/20	0/20

【0027】

※ ※【表2】

第2表

項目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合量(重量部)				
溶融シリカ	80.0	80.0	80.0	80
YX-4000H	10.6	9.8	8.8	9.2
XL-225	9.0	—	4.6	8.2
生成物(a)	0.4	10.2	—	—
ビスフェノールAエポキシ樹脂	—	—	5.6	—
トリフェニルメタン染料	—	—	—	2.6
天然カルナバワックス	0.3	0.3	0.3	0.3
カーボン	0.2	0.2	0.2	0.3
A-186	0.3	0.3	0.3	0.3
リン成分(樹脂組成物中の重量%)	0.2	5.7	3.0	1.5
特性				
スパイラルフロー(cm)	92	123	60	153
硬化性(パネール硬度)	75	55	71	70
耐燃性試験(UL94)	V-1	V-0	V-0	V-1
信頼性(不良品/サンプル)	0/20	9/20	15/20	13/20

【0028】従来の難燃剤を用いた比較例4では、難燃剤添加量が比較的少ないため難燃性がV-1と低いにも拘わらず、スパイラルフローが長く、硬化性が低く、信頼性も低い。従来の難燃剤を用いた比較例3では、難燃剤添加量を増やすことにより難燃性はV-0に向上したが信頼性はより低くなっている。本発明による有機リン化合物を適用した比較例1は、リン化合物の配合量が少ないため難燃性がV-1であり、リン化合物の配合量が多く水酸基当量が過剰な比較例2は、信頼性が低下している。これに対して、本発明による有機リン化合物を適用した実施例1~4では、いずれも難燃性はV-0を達成し、モニターICの不良品は0で、信頼性が優れているのが分かる。

★【0029】(実施例5)フェノールノボラックエポキシ樹脂「エピクロン」N-770(大日本インキ製、エポキシ当量190g/eq)を57.6重量部、ジシアンジアミドを1.9重量部、合成例1によって得られた生成物(a)を40.5重量部に、メチルセロソルブ/メチルエチルケトン=1/1の混合溶媒を加え、不揮発分濃度50%となるようにワニス进行调整した。このとき、樹脂組成物中の合計100重量部中の、リン成分が4.0重量%になった。このワニスを用いて、ガラスクロス(厚さ0.18mm、日東紡績(株)製)100部にワニス固形分で80部含浸させて、150℃の乾燥機炉で4分乾燥させ、樹脂含有量44.4%のアブリレグを作製した。得られたアブリレグ8枚を重ね、その上

下に厚さ35 $\mu$ mの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm<sup>2</sup>、温度170℃で120分加熱加圧成形を行い、厚さ1.6mmの両面銅張り積層板を得た。

【0030】得られた積層板について、難燃性、半田耐熱性、ピール強度、及びガラス転移温度を評価した。難燃性は、UL-94規格に従い垂直法により評価した。半田耐熱性とピール強度は、JIS C 6481に準じて測定し、半田耐熱性については、煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260℃の半田槽に180秒浮かべ

※た後の外観の異常の有無を調べた。また、ガラス転移温度は、粘弾性法によりtan $\delta$ のピーク温度から求めた。

【0031】(比較例4、5)各成分を、第3表に従って配合した以外は、実施例5と同様にして積層板を作製し、耐燃性、半田耐熱性、ピール強度、及びガラス転移温度を評価した。

【0032】

【表3】

項目		実施例5	比較例5	比較例6
配合量(重量部)	エポキシ樹脂-770	57.6	80.7	61
	ジシアングジアミド	1.9	17.3	3
	生成物(a)	40.5	2.0	—
	トリフェニルメタンオキソ	—	—	35
リン成分(樹脂組成物中の重量%)		4.0	0.2	4.0
特性	耐燃性試験(UL94)	V-0	V-1	V-0
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	発生
	ピール強度(N/cm)	1.8	2.1	0.5
	Tg(DMA法・℃)	155	168	145

【0033】実施例5及び比較例5、6の評価結果は、まとめて第3表に示した。従来の難燃剤を用いた比較例6は、難燃性はV-0を達成しているが、ガラス転移温度が低いために、半田耐熱試験ではフクレを発生し、ピール強度も低い。これに対して、本発明による有機リン化合物を用いた実施例5および比較例4では、半田耐熱性、ピール強度、ガラス転移温度はいずれも良い結果を示したが、本発明による有機リン化合物を用いても、添加量の少ない比較例4は、難燃性が不十分な結果であっ※

※た。

【0034】

【発明の効果】本発明の有機リン化合物を用いた樹脂組成物はハロゲン化合物を添加することなく高度な難燃性を有し、かつ優れた信頼性を兼ね備えており、今後要求されるノンハロゲン材料用途などに好適に用いられる難燃性樹脂組成物、並びに、それを用いた半導体封止材料および積層板を提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

)

H01L 23/29  
23/31

H01L 23/30

R

Fターム(参考) 4F100 AA20 AA20H AB17 AB33  
AG00 AH10A AH10H AK33A  
AK33H AK53A BA01 CA02A  
CA08A CA23A DG11 DH01  
JJ07  
4J002 BC12X CC04X CC05X CD02W  
CD04W CD05W CD06W CD11W  
CD13W CD14W CE00X DE138  
DE148 DE238 DJ018 DJ038  
DJ058 EN036 EN076 ER026  
EW147 FD010 FD018 FD14X  
FD146 GF00 GQ05  
4J036 AA01 AD07 AD08 AD20 AF05  
AF06 AF08 AH07 AJ18 FA01  
FA12 FB07 HA11 JA07 JA08  
4M109 AA01 BA01 CA21 EA03 EA06  
EB02 EB04 EB07 EB08 EB09  
EB12 EC20

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Public Patent Disclosure Bulletin (A)

(11) Public Patent Disclosure Bulletin No.: 2000-186186 (P2000-186186A)

(43) Disclosure Bulletin Date: July 4, 2000

JP 2000-186186

RECEIVED

SEP 19 2000

LARRY D. TIMBERLAKE

(51) Int. Cl.	Identification Code	FI	Theme Code (Reference)
C08L 63/00		C08L 63/00	C 4F100
B32B 27/18		B32B 27/18	B 4J002
27/38		27/38	4J036
C08G 59/62		C08G 59/62	4M109
C08K 5/5397		C08K 5/5397	

Request for Examination: not yet submitted No. of Claims: 5 OL (Total Pages: 7)

(21) Patent Application No.: 10-364988

(22) Patent Application Date: December 22, 1998

(71) Applicant: 000002141

Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

2-5-8 Higashi Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo

(72) Inventor: Mikio Ito

2-5-8 Higashi Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo (in-house)

(72) Inventor: Hiroshi Hirose

2-5-8 Higashi Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo

bis or tris

To be continued on the last page

(54) Title of the Invention: Flame-retardant resin composition and the semiconductor sealing material and laminate which uses it

(57) Abstract

Problem: To propose a flame-retardant resin composition which has both a high degree of flame retardation without having to add any halogen compound and excellent reliability.

Means: It is a resin composition consisting of (A) an epoxy resin having at least 2 individual epoxy groups in one molecule without having to contain a halogen atom, (B) a hardening agent, and (C) an organic phosphorous compound having a structure in which there is a covalent bond of at least 1 phosphorous atom and a carbon atom in the molecule, and having at least 2 hydroxyl groups in the molecule. The phosphorous content in the resin composition is between 0.3 and 5% by weight.



### Claims

*Claim 1.* A flame-retardant resin composition characterized such that it is a resin composition consisting of (A) an epoxy resin having at least 2 individual epoxy groups in one molecule and not having to contain a halogen atom, (B) a hardening agent, and (C) an organic phosphorous compound having a structure in which there is a covalent bond of at least 1 phosphorous atom and a carbon atom in the molecule, and having at least 2 hydroxyl groups in the molecule; and the phosphorous content in the resin composition is between 0.3 and 5% by weight.

*Claim 2.* The flame-retardant resin composition mentioned in *Claim 1* in which the hardening agent (B) is a compound or resin having at least 2 phenol type hydroxyl groups in 1 molecule.

*Claim 3.* The flame-retardant resin composition mentioned in *Claim 1* characterized such that the organic phosphorous compound (C) is the compound shown in the general formula (1).

[Chemical formula 1] ... (1)

where  $R_1$  indicates a hydroxyl group or hydrogen atom.

*Claim 4.* A semiconductor sealing material which is basically composed of the flame-retardant resin composition mentioned in each of *Claims 1 - 3* and an additive.

*Claim 5.* A laminate which is basically composed of the flame-retardant resin composition mentioned in each of *Claims 1 - 3* and a backing.

### Detailed Description of the Invention

#### [0001] Industrial Field of Application

The invention is concerned with a flame-retardant resin composition and the semiconductor sealing material and laminate which uses it which has excellent flame retardation without having to use a halogen-type flame retardant.

#### [0002] Prior Art

Thermohardened resins, represented by epoxy resins, etc., are widely used in electrical and electronic device parts because of their excellent characteristics and there are many examples which provide flame retardation thus insuring safety against fire. Generally in the prior art, compounds containing halogen of brominated epoxy, etc. have been used for making these resins fire-retardant. These halogen containing compounds have a high degree of flame retardation. Not only do aromatic bromine compounds separate corrosive bromine and hydrogen bromide in thermal decomposition, but, when breaking up in the presence of oxygen, highly poisonous polybromodibenzofurane and polybromodibenzoxine can be formed. Also, the treatment of waste and garbage containing bromine is very difficult.

[0003] For such reasons extensive research of phosphorous compounds as a flame retardant substituting for flame retardants containing bromine is a widely known fact. When using phosphoric acid esters in epoxy resins, however, the range in which they can be used in problems of bleeding and hydrolysis is limited. Also, with general phosphoric acid ester compounds having a functional group of a phenol type hydroxyl group, an separation of the phosphoric acid comes about by hydrolysis and the shortcoming arises of a marked deterioration in electrical properties and reliability.

[0004] Problems Which the Invention Is to Solve

This research is the result of assiduous investigation to solve the above mentioned problems and we are proposing a flame-retardant resin composition which has a high degree of flame retardation without having to add any halogen compound and the product characteristics of which do not deteriorate.

[0005] Means of Solving the Problems

Thus, the invention is a flame-retardant resin composition and the semiconductor sealing material and laminate which uses it characterized such that it is a resin composition consisting of (A) an epoxy resin having at least 2 individual epoxy groups in one molecule and not having to contain a halogen atom, (B) a hardening agent, and (C) an organic phosphorous compound having a structure in which there is a covalent bond of at least 1 phosphorous atom and a carbon atom in the molecule, and having at least 2 hydroxyl groups in the molecule; and the phosphorous content in the resin composition is between 0.5 and 5% by weight.

[0006] The Make-up of the Working Examples of the Invention

As mentioned above, when using phosphoric acid esters in epoxy resins, however, the range in which they can be used in problems of bleeding and hydrolysis is limited. Also, with general phosphoric acid ester compounds having a functional group of a phenol type hydroxyl group, an separation of the phosphoric acid comes about by hydrolysis and the shortcoming arises of a marked deterioration in electrical properties and reliability. In order to solve such problems in the present invention, the technical essence is that flame retardation and reliability coexist whereby, for a phosphorous compound to be generated having a stable P - C bond against hydrolysis resistance, by having at least 2 phenol type hydroxyl groups in the triphenylphosphine oxide structure, it should bond strongly with the resin matrix.

[0007] In the invention bisphenol A-type epoxy resins, bisphenol F-type epoxy resins, bisphenol S-type epoxy resins, phenol novolac type epoxy resins, cresol novolac type epoxy resins, naphthalene type epoxy resins, biphenyl type epoxy resins, N - glycidyl compounds from aromatic amine and a heterocyclic nitrogen base, for example, N, N - glycidyl aniline, glycidyl isocyanurate, N, N, N', N' - tetraglycidyl bis (p - aminophenyl) - methane, etc. exemplify the epoxy resin (A) having at least 2 epoxy groups in 1 molecule and not containing halogen, but they [epoxy resins] are not particularly limited to these. Any kinds of these can also be used in combinations. However, as long as the invention advocates a resin composition which does not use a halogen type flame retardant, we exclude halogen containing epoxies such as and brominated bisphenol A epoxy and brominated novolac epoxy, but, in the manufacturing process of epoxy resins, chlorine, contained in ordinary epoxy resins originating from epichlorohydrin, is unavoidably intermingled. The quantity of that is of the order of several hundred ppm in the hydrolytic chlorine at a level generally known by the manufacturer.

[0008] For the hardening agent (B) used in the invention all those commonly known to manufacturers can be used but, particularly, straight chain diamines of C 2 ~ C20 such as ethylene diamine, trimethylene diamine, tetramethylene diamine, amines such as hexamethylene diamine, methaphenylene diamine, 4, 4' - diaminodiphenyl methane, 4, 4' - diaminodiphenyl propane, 4, 4' - diaminodiphenyl ether, 4, 4' -

4

diaminodiphenyl sulfone, 4, 4' - diaminodicyclohexane, bis (4 - aminophenyl) phenyl methane, 1,5 - diaminonaphthalene, metaxylilene diamine, paraxylilene diamine, 1, 1 - bis (4 - aminophenyl) cyclohexane, diaminodiamide, novolac type phenol resins such as phenol novolac resin, cresol novolac resin, tert - butylphenol novolac resin, nonylphenol novolac resin, etc., resol type phenol resin, polyoxystyrenes such as polyparaoxystyrene, phenol compounds in which the hydrogen atom is replaced with a hydroxyl group which bonds to a benzene ring, a naphthalene ring, another aromatic ring of naphthol type aralkyl resins such as phenol aralkyl resin (phenol resins and acid anhydrides such as are obtained by co-condensation of carbonyl compounds are good examples), but they [hardening agents] are not particularly limited to these.

[0009] As resin compositions for the semiconductor sealing material, the use of novolac type phenol resins such as phenol novolac resin, cresol novolac resin, tert - butylphenol novolac resin, nonylphenol novolac phenol resin, etc., resol type phenol resins, polyoxystyrenes such as polyparaoxystyrene, and naphthol type aralkyl resins such as phenol aralkyl resin are good because they are moisture proof and reliable.

[0010] Next, the organic phosphorous compound (C) used in the invention is shown in the general formula (1) and is synthesized by the method cited in *The Journal of Organic Chemistry*, 60, 3499 (1995).

[0011]

[Chemical Formula 1] ... (1)

where  $R_1$  indicates a hydroxyl group or a hydrogen atom.

[0012] 4 - bromoanisole reacts with dichlorophenyl phosphine or trichlorophosphine and a phosphine oxide methoxy group substitute is obtained, then phosphine oxide hydroxyl group substitute is derived with tribromoboron.

[0013] The mixing proportion of the epoxy resin (A) and the hardening agent (B) can be established at will, considering those things in order for the (C) component to have a hydroxyl group. But, if any functional group has a large surplus, it is not good because of the decline in moisture proofing, moldability, and electrical properties of the hardened material. The proportion of the (C) component, the phosphorous content in the resin composition, i.e. weight proportion of the phosphorous atoms, should be in the range between 0.3 and 5% by weight. If this proportion is below 0.3% by weight there is no flame-retardant effect, and if it exceeds 5% by weight heat resistance and moisture proofing decline. Since this has an influence on moldability, it is not good.

[0014] The flame-retardant resin composition of the invention has a high degree of flame retardation without having to add any halogen compounds and is a thermohardened resin which will not cause deterioration of product characteristics. Beginning with sealings for semiconductor elements, it can be used aptly for sealings of electrical and electronics parts, coating, insulation, laminates, metal-clad laminates, etc.

[0015] As sealing materials for semiconductor elements and as filling, silica powder, alumina, talc, calcium carbonate, titanium white, clay, mica, etc. are combined as necessary, releasing agents such as natural waxes, synthetic waxes, straight chain aliphatic metallic salts, acid amide, ester, paraffin, colorants such as carbon black and red iron oxide, etc., and various hardening accelerators are used by manufacturers as commonly known additives and can be used as resin compositions for sealing. The flame-retardant resin

composition of the invention, additives and other things are chosen in a specific compositional ratio and, after mixing it so that it is sufficiently uniform by a mixer, etc., it is mixed with a heat roller or undergoes mixing treatment in a kneader, etc., it is cooled, made to harden, and pulverized into an appropriated size so that semiconductor sealing material is obtained. By transfer molding, injection molding, etc. it is used ideally for a sealing of a semiconductor element.

[0016] The varnish obtained by dissolving the flame-retardant resin composition in a solvent according to the invention is used in making coatings and laminates. For the making of a laminate, this varnish is applied to or impregnated upon a substrate of paper, glass woven fabric, glass unwoven fabric, or fabric not containing glass and by drying in a drying furnace in the range of 80 ~ 200 °C, a prepreg is prepared.

Heating and pressing this, a metal-clad laminate for a laminate or printed circuit board is manufactured.

[0017] For the invention an ordinary solvent is used in the preparation of the varnish of the flame-retardant resin composition. It is necessary that the solvent used should show suitable solubility in part or the whole of the composition and a low-grade solvent can be used in a range where there will not be any bad consequences. If we were to give examples of solvents which can be used, they are ketone type solvents such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, etc., aromatic hydrocarbon solvents such as toluene, xylene, mesitylene, etc., glycol ether type solvents such as methyl cellosolve, ethyl cellosolve, butyl cellosolve, isobutyl cellosolve, diethylene glycol monomethyl ether, triethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monopropyl ether, ethylene glycol monoisopropyl ether, diethylene glycol monoisopropyl ether, diethylene glycol monoisopropyl ether, etc., ester type solvents such as methyl cellosolve acetate, ethyl cellosolve acetate, butyl cellosolve acetate, ethyl acetate, etc., dialkyl glycol ether type solvents such as ethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol dibutyl ether, etc., amide type solvents such as N, N - dimethyl acetoamide, N, N - dimethyl formamide, N - methyl - pyrrolidine, etc., and alcohol type solvents such as methanol, ethanol, etc. All kinds of these can also be used in combinations.

[0018] Below we will describe the invention in more detail giving working examples. First, we will refer to *Composition Examples 1 and 2* of the organic phosphorous compound which is an ingredient of the above-mentioned (C), then, we will refer to *Working Examples 1 ~ 5* in which the semiconductor sealing material and laminate are prepared combining these organic phosphorous compounds.

[0019] (*Composition Example 1*)

300 ml of dry THF and 3.78 g (1.5 mol) of magnesium flakes are put into a 5 L flask to which are attached an agitator, a dropping funnel, and a cooling tube; 7.5 ml of p - bromoanisole (60 mmol) is added. When the Grignard reaction has ended, 39.3 ml (0.72 mol) of p - bromoanisole is added for 1 hour. Then agitating it for 1 hour, 92.4 ml (0.39 mol) of dichlorophenyl phosphine is slowly dripped into it and, after stopping, it is agitated for 1 hour. Pouring this into a cold hydrochloric acid solution in which 10 g of ice have been put into 1 L of a 10% hydrochloric acid solution and ether extruding it, 73.1 g (75% yield) of bis (p - methoxyphenyl) phenyl phosphine is obtained.

[0020] 73.0 g (220 mmol) of bis (p - methoxyphenyl) phenyl phosphine is added to a solution of 37 g (230 mmol) of potassium permanganate in 2.5 L of water. This is agitated at room temperature for 16 hours, chloroform extruded, washed, and 66.9 g (90% yield) of bis (p - methoxyphenyl) phenyl phosphine oxide is obtained.

[0021] Putting 65.2 g (139 mmol) of bis (p - methoxyphenyl) phenyl phosphine oxide and 1 L of methylene chloride into a 2 L flask to which an agitator and cooling tube are attached, it is cooled in an acetone/dry ice solution to a temperature of  $-78^{\circ}\text{C}$ . Putting 200 g (798 mmol) of 3 brominated boron into this, it is brought up to room temperature and agitated for 24 hours. Pouring it into 2 L of cold water, by heating the solvent is extracted and extruding in ethyl acetate, 40.9 g (95% yield) of bis (p - hydroxyphenyl) phenyl phosphine oxide (below, designated as the product (a)) was obtained. At a melting point of  $232^{\circ}\text{C}$  by elemental analysis the phosphorous content was 9.9% and the hydroxide equivalent was 157 g/eq.

[0022] *Composition Example 2)*

In the same manner as in *Composition Example 1* except for using 3 phosphorous chloride instead of dichlorophenyl phosphine, tris (4 - hydroxyphenyl) phosphine oxide (below, designated as the product (b)) was obtained. At a melting point of  $273^{\circ}\text{C}$  by elemental analysis the phosphorous content was 9.3% and the hydroxide equivalent was 109 g/eq.

[0023] *(Working Example 1)*

We combined 80 parts by weight of fused silica, 10.7 parts by weight of YX - 4000H (biphenyl type epoxy resin, epoxy equivalence, 195 g/eq, manufactured by Shell Chemical Epoxy), 5.2 parts by weight of XL - 225 - 3L (Xyloc resin manufactured by Mitsui Chemical, hydroxyl group equivalence, 175 g/eq), 4.1 parts by weight of the product (a) obtained in *Composition Example 1*, 0.3 parts by weight of a separation agent (natural carnauba wax), 0.2 parts by weight of a pigment (carbon black), and 0.3 parts by weight of a coupling agent (A - 186 manufactured by Nippon Unica). Then, it is continually mixed using a heat roller and a molded material for use as a semiconductor sealing is obtained. We measured the spiral flow, hardenability, flame retardation, and reliability of this molded material. The spiral flow was measured under conditions of  $175^{\circ}\text{C}$ ,  $70\text{ kgf/cm}^2$  using a metal pattern based on EMM 1 standards. Hardenability was evaluated by the molded product's buckle hardness for a melting time of 120 seconds at  $175^{\circ}\text{C}$ . For the flame retardation test, after molding at  $175^{\circ}\text{C}$  for 3 minutes and hardening it after 3 hours at  $175^{\circ}\text{C}$ , a flame retardation test sample of 1.6 mm thickness is made and evaluated by the vertical method in accordance with UL 94 standards. Finally, for reliability, by the same molding conditions as in the flame retardation test sample, a monitor - IC (16pDIP) was molded upon which a simulated element was loaded, the reliability of this was evaluated with a failure number after leaving it for 1,000 hours at  $125^{\circ}\text{C}$  and 100% humidity.

[0024] *(Working Examples 2 ~ 4)*

Except for mixing biphenyl type epoxy resin YX-4000H, Xyloc resin XL-225-L, and product (a) obtained in *Composition Example 1* or product (b) obtained in *Composition Example 2* according to Table 1, doing the same as in *Working Example 1*, the molded material was prepared and evaluated for spiral flow, hardenability, flame retardation, and reliability.

[0025] (*Comparison Examples 1-4*)

Except for combining each ingredient according to Table 2, the molded material is prepared in the same manner as in *Working Example 1* and its spiral flow, hardenability, flame retardation, and reliability is evaluated. The evaluation results of *Working Examples 1-4* and *Comparison Examples 1-4* are shown in Table 1 and Table 2, respectively.

[0026] Table 1

[Row 1, Column 1] Item

[Row 1, Columns 2-5] Working Ex. 1, Working Ex. 2, Working Ex. 3, Working Ex. 4

[Vertical heading for Rows 2-9] Combination Amount (Parts by Weight)

[Row 2] fused silica

[Row 3] product (a)

[Row 6] product (b)

[Row 7] natural carnauba wax

[Row 8] carbon

[Row 10] phosphorous component (% by weight in the resin composition)

[Vertical heading for Rows 11-14] Characteristics

[Row 11] spiral flow (cm)

[Row 12] hardenability (buckle hardness)

[Row 13] heat resistance test (UL 94)

[Row 14] reliability (failure product/sample)

[0027]

Table 2

[Row 1, Column 1] Item

[Row 1, Columns 2-5] Comparison Ex. 1, Comparison Ex. 2, Comparison Ex. 3, Comparison Ex. 4

[Vertical heading for Rows 2-10] Combination Amount (Parts by Weight)

[Row 2] fused silica

[Row 3] product (a)

[Row 5] resorcin diphenyl phosphate

[Row 7] triphenyl phosphine oxide

[Row 8] natural carnauba wax

[Row 9] carbon

[Row 11] phosphorous component (% by weight in the resin composition)

[Vertical heading for Rows 12-15] Characteristics

[Row 12] spiral flow (cm)

[Row 13] hardenability (buckle hardness)

[Row 14] heat resistance test (UL 94)

[Row 15] reliability (unsatisfactory product/sample)

[0028] In *Comparison Example 4* which uses a flame retardant of prior art, because the amount of flame retardant added is comparatively small, spiral flow is long, hardenability is low and reliability is also low in spite of a low flame retardation rating,  $V-1$ . In *Comparison Example 3* which uses a flame retardant of prior art, by increasing the amount of flame retardant added, there was an improvement in flame retardation,  $V-0$ , but reliability was lower. In *Comparison Example 1* which applied the organic phosphorous compound of the invention, because the amount of phosphorous compound combined, flame retardation was  $V-1$  and in *Comparison Example 2* where the amount of phosphorous compound combined was small and the hydroxyl group equivalence was excessive, reliability declined. In contrast to this, in *Working Examples 1-4* which applied the organic phosphorous compound of the invention, each one achieved a flame retardation rating of  $V-0$  and, with the failure number of the monitor IC at 0, reliability was considered excellent.

[0029] (*Working Example 5*)

Adding the mixture solvent, methyl cellosolve/methyl ethyl ketone = 1/1, to 57.6 parts by weight of phenol novolac epoxy resin (Epicon) N-770 (a product of Dai Nippon, Inc., epoxy equivalence, 190 g/eq), 1.9 parts by weight of dicyan diamide, and 40.5 parts by weight of the product (a) obtained in *Composition Example 1*, a varnish is prepared to have a concentration of non-volatile matter of 50%. At this time, in 100 parts by weight total of the resin composition the phosphorous component becomes 4.0% by weight. Using this varnish, 30 parts by weight of the varnish solid are impregnated into 100 parts of glass fabric (thickness, 0.18 mm, Nitto Mills, Inc.), drying it for 4 minutes in a drying oven at 150 °C, a prepreg of 44.4% resin content is prepared. Layering 3 sheets of the prepreg obtained and on top of and underneath this a layer of 35  $\mu\text{m}$  thick electrolytic copper foil, heat pressure molding is done for 120 minutes at 170 °C and 40  $\text{kgf/cm}^2$  and a laminate clad with copper on both surfaces of 1.5 mm thickness is obtained.

[0030] For the laminate obtained, flame retardation, solder heat resistance, peel strength, and glass transfer temperature are evaluated. Flame retardation is evaluated by a vertical method according to UL 94 standards. Solder heat resistance and peel strength are measured based on JIS C 5481, and for solder heat resistance, after carrying out a moisture absorption treatment by boiling for 2 hours, the existence of unusual outward appearance is investigated after it has floated in a solder tub at 260 °C for 180 seconds. Then, the glass transfer temperature is sought from the  $\tan\delta$  temperature by a visco-elasticity method.

[0031] *Comparison Examples 4 & 5*

Except for each ingredient being combined according to Table 3, a laminate was prepared in the same manner as in *Working Example 5* and flame resistance, solder heat resistance, peel strength, and glass transfer temperature were evaluated.

[0032]

## Table 3

[Row 1, Column 1] Item

[Row 1, Columns 2 ~ 4] Working Ex. 5, Comparison Ex. 5, Comparison Ex. 6

[Vertical heading for Rows 2 ~ 5] Combination Amount (Parts by Weight)

[Row 2] Epicron N-770

[Row 3] dicyanamide

[Row 4] product (a)

[Row 5] triphenyl phosphine oxide

[Row 6] phosphorous component (% by weight in the resin composition)

[Vertical heading for Rows 7 ~ 10] Characteristics

[Row 7] flame resistance test (UL 94)

[Row 8] solder head resistance

[Row 8, col. 2 &amp; 3] not unusual

[Row 8, col. 4] blistering occurred

[Row 9] peel strength (KM/cm)

[Row 10] Tg (DMA method · °C)

[0033] The evaluation results of *Working Example 5* and *Comparison Examples 5 & 6* were put together and are shown in Table 3. *Comparison Example 6* which uses a flame retardant of prior art attained the heat retardation rating, V-0, but, because the glass transfer temperature was low, in the solder heat resistance test blistering occurred and peel strength was also low. In contrast to this, for *Working Example 5* and *Comparison Example 4* solder heat resistance, peel strength, and glass transfer temperature all showed good results, but, although using the organic phosphorous compound of the invention, *Comparison Example 4* which has only a small amount added did not have satisfactory results in flame retardation.

## [0034] Effects of the Invention

The resin composition using the organic phosphorous compound of the invention has a high degree of heat retardation without having to add a halogen compound combined with excellent reliability. It proposes a flame-retardant resin composition, and the semiconductor-sealing material and laminate using it, which can be used suitably in applications where a non-halogen material is required in the future.

Continued from Page 1

(51) Int. Cl.	Identification Code	FI	Theme Code (Reference)
H01L 23/29		H01L 23/30	R
23/31			

F Theme (Reference)

[refer to original (Page 7) for listing of numbers]

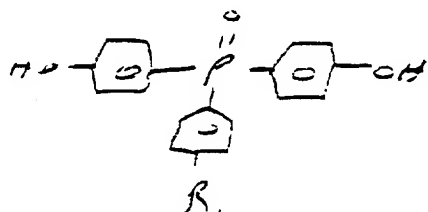


IP 2000 186186 A

FR Resin composition and the semiconductor  
sealing material and Laminate which uses it.

Claims

1. Resin consisting of
  - a) epoxy resin  $\geq 2$  epoxy/molecule, no halogen
  - b) hardening agent
  - c) org. P comp. w/  $\geq 1$  P-C bond  
and  $\geq 2$  OH groups per molecule.  
And P content in resin is 0.3-0.5% w/w
2. Hardener is compd or resin  $\geq 2$  OH phenolic  
groups/molecule
3. Resin in claim 1 such that org P compd  
is



where  $R_1 = OH$  or  $H$

4. Sealant matl.

5. Laminate composed of 1-3 and a backing.

CEx 1 Prep of CN2639 via  $PCl_3$ /Br<sub>2</sub> Grig  $\rightarrow$  KMnO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Br<sub>2</sub>.

CEx 2. Prep of Tris via  $PCl_3 \rightarrow$  KMnO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Br<sub>2</sub>.

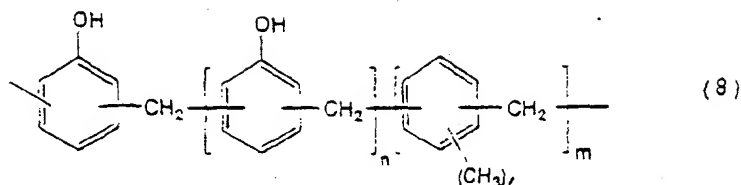
Working Ex 1. CN2639 (4.1), other resins + fillers  $\rightarrow$  Semiconductor sealants

" Ex 2-4 CN2639 or TrisOH + fillers  $\rightarrow$  "

Comparison Ex 1-4 used CN2639 vs resorcinol/phenylphosphate or TPPD

Working Ex 5. Phenol novolac prep, CN2639  $\Rightarrow$  prep prep  $\rightarrow$  Laminate V-C

wherein n is a natural number, and



wherein m and n are each a natural number, and  $l$  is a number of 1, 2 or 3.

[0018] In case novolac resins are used as curing agent (B), it is preferable to use a combination of (a) a triazine-modified novolac resin of the formula (4) and (b) at least one member selected from the group consisting of phenolic aralkyl resins of the formula (5), naphthalene aralkyl resins of the formula (6), biphenyl-modified novolac resins of the formula (7) and toluene-, xylene- or mesitylene-modified novolac resins of the formula (8), as this combination of novolac resins has high heat resistance and excellent flame retardancy. The preferred (a)/(b) ratio is 60/40 to 20/80 in view of the above properties.

[0019] When novolac resins are used as a curing agent, the ratio of novolac resins to epoxy resins is preferably 0.8-1.2 in terms of equivalent ratio (phenolic hydroxyl group/epoxy group). If this ratio is outside the above-defined range, the free epoxy groups or phenolic hydroxyl groups remain in the composition to give adverse effects to its heat resistance and water absorption.

[0020] In the present invention, a phosphine oxide compound (C) is used as a phosphorus compound acting as a flame retardant. Phosphine oxide compounds are hardly hydrolyzed and have high chemical resistance. Typical examples of such phosphine oxide compounds are triphenylphosphine oxide and tricresylphosphine oxide. Use of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaanthracene-10-oxide (HCA), a phosphorus compound which, like said phosphine oxide compounds, is hardly hydrolyzed and has high chemical resistance, in combination with said phosphine oxide compound is a preferred embodiment of the present invention.

[0021] In the present invention, the phosphorus content provided by the phosphorus compounds such as phosphine oxide compound (C) is preferably 0.5 - 3% by weight per 100 parts by weight of the epoxy resins, curing agent and phosphorus compounds combined. If the phosphorus content is less than 0.5% by weight, desired flame retardancy may not be obtained, and if it exceeds 3.0% by weight, the produced composition tends to have too high hygroscopicity.

[0022] The flame-retardant resin composition of the present invention comprises as its essential components an epoxy resin, a curing agent and a phosphorus compound functioning as a flame retardant as mentioned above, but it is possible to add other types of epoxy resin and curing agent, or other types of resin and curing agent, curing accelerator, coupling agent or other necessary components within limits not prejudicial to the object of the present invention. In the present invention, however, it is preferred not to add phosphoric esters so as not to deteriorate the innate properties, especially chemical resistance, of the resins and laminates. According to the present invention, excellent flame retardancy can be realized although no phosphoric ester is contained in the composition.

[0023] The flame-retardant resin composition of the present invention finds various ways of utilization. In case the composition is impregnated in a fiber base, it is usually used in the form of a varnish prepared by dissolving the composition in a solvent. As the solvent, there is usually used one having a high capability to dissolve the composition, but use of a poor solvent is not excluded as far as it does not cause any adverse effect.

[0024] The varnish obtained by dissolving the flame-retardant resin composition of the present invention in a solvent may be applied on or impregnated in a base such as woven glass fabric, non-woven glass fabric, or woven or non-woven fabrics made of other materials than glass fiber, and cured at 80 to 200°C to make a prepreg. Such a prepreg may be hot-pressed to produce a laminate or a copper-clad laminate. The flame-retardant resin composition according to the present invention is a thermosetting resin composition having outstanding flame retardancy without containing any halogen compound, and is especially suited for use as a base material of prepregs and laminates for printed circuit boards.

[0025] The present invention will be described in further detail below with reference to the examples thereof.

#### Example 1

[0026] 100 parts by weight of a phenolic novolac epoxy resin (Epiclon N-770 produced by Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 49 parts by weight of a phenolic aralkyl resin (Milex XLC-LL produced by Mitsui Chemical Co., Ltd.), 31 parts by weight of a triazine-modified phenolic novolac resin (LA-7054 produced by Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)

**WEST**

## End of Result Set



Generate Collection

Print

DE 3,510,416

L27: Entry 1 of 1

File: DWPI

Sep 25, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-259054

DERWENT-WEEK: 198640

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of p-hydroxy-aryl-phosphine oxide(s) - from organo-phosphorus cpds. by heating with inorganic bases

INVENTOR: RIEMANN, A; UDE, W

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

ROEHM GMBH

CODE

ROHG

PRIORITY-DATA: 1985DE-3510416 (March 22, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>DE 3510416 A</u>	September 25, 1986		014	
<u>DE 3510416 C2</u>	April 29, 1993		007	C07F009/53

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
DE 3510416A	March 22, 1985	1985DE-3510416	
DE 3510416C2	March 22, 1985	1985DE-3510416	

INT-CL (IPC): C07F 9/53

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3510416A

BASIC-ABSTRACT:

p-Hydroxyaryl phosphine oxides (I) are prepared by heating organophosphorus cpds. (II) with inorganic bases (pref. hydroxides of Group I or II elements) at temps. above 200 deg.C, then adding acid (pref. mineral acid). In formulae (I) and (II) Ar = aryl (pref. phenyl); R = substituted alkyl, cycloalkyl, aralkyl or aryl (pref. phenyl or lower alkyl); X = S or O (pref. S); Y = electron-attracting substit.; n = 1, 2 or 3; and a = 0 or 1.

(II) is bis(p-phenoxyphenyl)phenylphosphine sulphide or tris(p-phenoxyphenyl)phosphine oxide.

USE/ADVANTAGE - (I) are intermediates in the mfr. of polymers, and by this method they are prepd. with high yields.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PRODUCE P HYDROXY ARYL PHOSPHINE OXIDE ORGANO PHOSPHORUS COMPOUND HEAT INORGANIC BASE

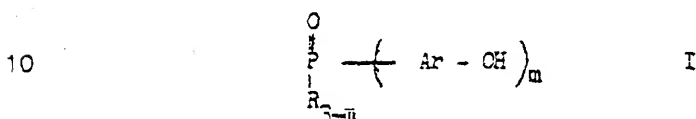
DERWENT-CLASS: A41 E11

# Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden

## Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von p-Hydroxyarylphosphinoxiden der allgemeinen Formel I



worin Ar Arylen-, insbesondere Phenylenreste,

R ein gegebenenfalls substituierter Alkyl- oder

15

Arylrest, insbesondere Methyl oder Phenyl,

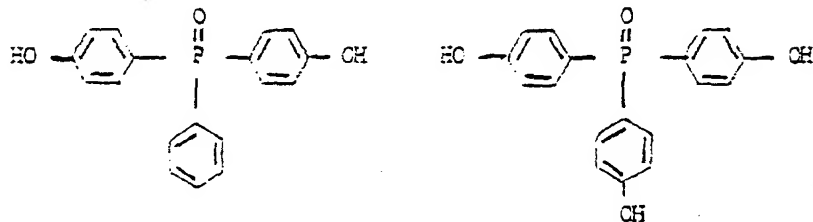
m die Zahl 1 oder 2 oder 3 ist.

## Stand der Technik

20

Beispiele von p-Hydroxyarylphosphinoxiden sind Bis(p-hydroxyphenyl)phenyl-phosphinoxid (II), Tris(p-hydroxyphenyl)phosphinoxid (III) und Bis(p-hydroxyphenyl)methylphosphinoxid (IV) mit den Formeln

25



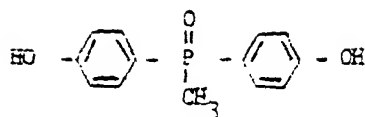
30

II

III

need DE

-2-

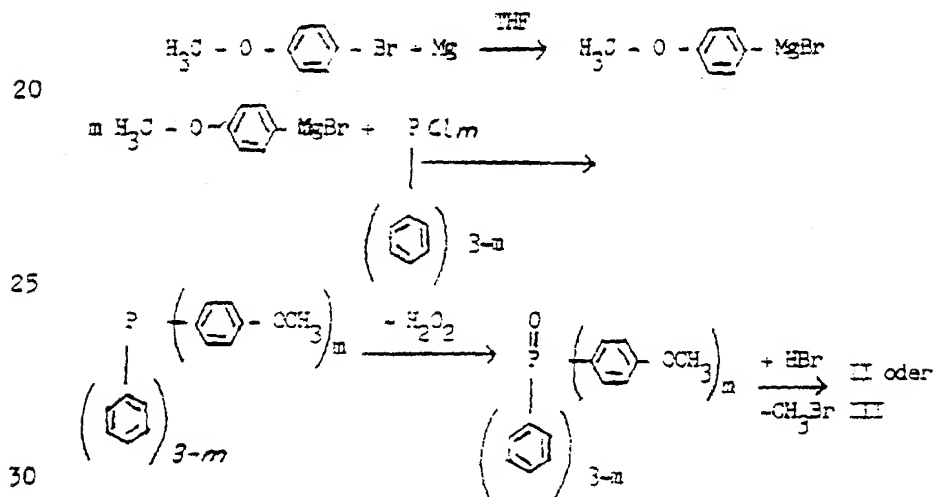


5

IV

Die Hydroxyphenylphosphinoxide werden u.a. als Zwischenprodukte, so z.B. bei der Herstellung von Polymeren, die als schwer- oder unbrennbare, hochtemperaturbeständige Kunststoffe mit hoher Erweichungstemperatur Interesse finden, eingesetzt.

Die Herstellung von mehrfunktionellen p-Hydroxyphenylphosphinoxiden, die insbesondere für die genannte Polymerenherstellung Ausgangsverbindungen sind, ist bisher nur mit Hilfe der Grignard-Reaktion bekannt und möglich. Senear, Valient und Wirth, J.Org.Chem., 25 (1960), Seiten 2001-2006, beschreiben u.a. die Synthese der Verbindungen II und III nach dem Schema:



**WEST**

## End of Result Set



Generate Collection

Print

JP 61-134395  
Group XXII, cl. 124

L24: Entry 1 of 1

File: DWPI

Jun 21, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-201721

DERWENT-WEEK: 198631

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

trigly ether of  
tris(OHph)PO

TITLE: Phosphorus contg. epoxy resin prepn. - by reacting phosphorus-contg. polyphenol with epihalohydrin

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

SUMITOMO CHEM IND KK

CODE

SUMO

PRIORITY-DATA: 1984JP-0255956 (December 3, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 61134395 A</u>	June 21, 1986		005	
JP 93057991 B	August 25, 1993		006	C07F009/53

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 61134395A	December 3, 1984	1984JP-0255956	
JP 93057991B	December 3, 1984	1984JP-0255956	
JP 93057991B		JP 61134395	Based on

INT-CL (IPC): C07F 9/50; C07F 9/53; C08G 59/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61134395A

BASIC-ABSTRACT:

A P-contg. epoxy cpd. of formula (1) is new. (R1, R2, R3 are same or different H, halogen atom or 1-10C aliphatic gp.). The material is prepared by reacting a polyphenol of formula (2) with epihalohydrin (3). Cpd. (2) is e.g. tris(3-hydroxyphenyl)phosphineoxide, tris(3-hydroxy-4-butylphenyl) phosphineoxide, tri(3-hydroxy-4-nonylphenyl)phosphineoxide. The amt. of cpd. (3) is 1 equiv. of phenolic hydroxyl gp. of cpd. (2) is 2-50 pref. 3-25 mol..

USE/ADVANTAGE - The cpd. (1) gives cured epoxy resin having enhanced flame retardant property and thermal resistance such as thermal deterioration resistance, glass transition pt. and thermal deformation temp. and the cured material is useful as insulating material, laminated board, sealing material, moulding material or composite material.

In an example to a reactor are added tris(3-hydroxyphenyl) phosphine oxide 49g and epichlorohydrin 833g and the mixture is heated to 105 deg.C after purging with nitrogen. Then 48% NaOH aq. soln. 11g is dropwise added over 40 min. and meanwhile the reaction temp. is kept at 105-110 deg.C while removing water by the azeotrope with epichlorohydrin to give the desired epoxy cpd. 72g (epoxy equiv. 176 g/eq.).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 07 F 9/50  
C 08 G 59/06

識別記号

庁内整理番号

7009-4H  
6946-4J

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リン含有エポキシ化合物およびその製法

⑰ 特 願 昭59-255956

⑱ 出 願 昭59(1984)12月3日

⑲ 発 明 者 高 岸 壽 男 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 川 上 和 則 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 神 尾 邦 政 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 奥 野 孝 一 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 諸石 光 照 外1名

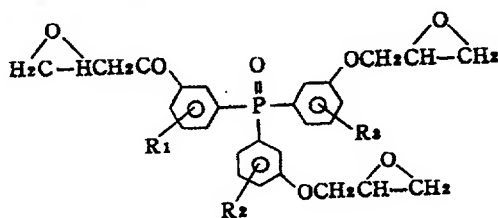
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リン含有エポキシ化合物およびその製法

## 2. 特許請求の範囲

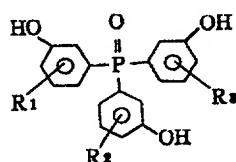
## (1) 下記一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の脂肪族基を表わす。)

で示されるリン含有エポキシ化合物。

## (2) 下記一般式



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～10の脂肪族基を表わす。)

で示されるポリフェノール類とエポハロヒドリンとを反応させることを特徴とするリン含有エポキシ化合物の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なリン含有エポキシ化合物ならびにその製法に関する。更に詳細には、高度の難燃性を有し、且つ耐熱劣化性、ガラス転移点、熱変形温度等の耐熱特性に優れたエポキシ樹脂硬化物を形成させることができる新規なリン含有エポキシ化合物ならびにその製法に関するものである。

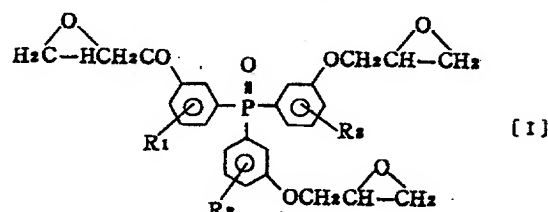
近年、電気・電子機器の高集積化、高性能化、高信頼性化には目を見張るものがあるが、それと共に、それに使用される絶縁材料、部品等に対して、耐熱性、耐湿性、寸法安定性等の諸性能のより一層の向上が望まれている。更に、機器の安全性の点から絶縁材料の難燃化は必須要

件とされている。

従来より、これら絶縁材料の難燃化に用いられているエポキシ化合物は、テトラブロムビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ブロム化フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル等のいわゆるブロム化エポキシ化合物であるが、これらについては、難燃効果は認められるものの、熱安定性が悪く耐熱性の劣ることが問題となっている。又耐薬品性電気特性等の低下も指摘されている。

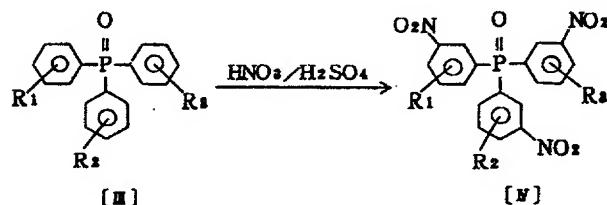
本発明者らは、かかる現状に鑑み、難燃性で且つ耐熱性の良好なエポキシ化合物を開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、下記一般式[I]



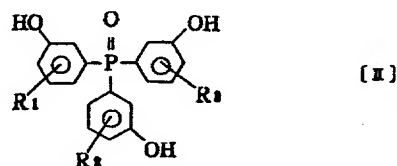
前記一般式[I]で示されるポリフェノール類としては具体的には、トリス(8-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(8-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-ブチルフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(8-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)(8-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(8-ヒドロキシフェニル)(8-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド、トリス(3-ヒドロキシ-4-ノニルフェニル)ホスフィンオキシド等を例示することができる。

前記一般式[I]で表わされるポリフェノール類は例えば次のようにして得ることができる。



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の脂肪族基を表わす。)

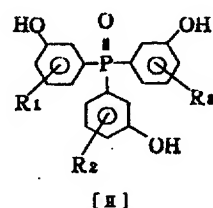
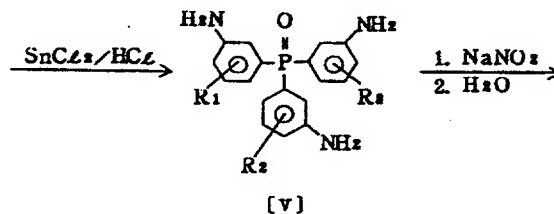
で示されるリン含有エポキシ化合物、および下記一般式[II]



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は前記と同じ意味を表わす。)

で示されるポリフェノール類とエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするリン含有エポキシ化合物の製法を提供する。

前記一般式[I]および[II]においてR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> で表わされる脂肪族基としてはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基などが例示され、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素などが例示される。



(各式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> は前記と同じ意味を表わす。)

すなわち、ホスフィンオキシド[II]をニトロ化することにより、トリニトロ化合物[V]へ導き、ついでニトロ基を例えば塩化第一スズと濃塩酸とで還元してトリアミノ化合物[V]となし、更に[V]をジアゾ化後、加水分解することにより、ポリフェノール[II]を得ることができる。



本発明のリン含有エポキシ化合物[I]は、前記一般式[II]で表わされるポリフェノール類とエピハロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。使用するエピハロヒドリンとしては、例えばエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン等が挙げられるが工業的にはエピクロルヒドリンが好ましい。該エピハロヒドリンの使用割合は前記ポリフェノール類[II]のフェノール性水酸基1当量に対し通常2～50モル、好ましくは、8～25モルの範囲である。

その反応方法としては、アルカリを用いて付加反応と脱ハロゲン化水素反応とを一挙に行なわせる一般法と、第四級アンモニウム塩等の触媒を用いて一旦付加反応を行なわせた後、アルカリで脱ハロゲン化水素反応を行なわせる二段法とがあるが、いずれの方法も採用することができる。使用するアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸カリウム等が挙げられるが、水酸

より、目的物が得られる。

本発明のエポキシ化合物は単独で、又は他のエポキシ化合物との併用で、通常のエポキシ化合物と同様に、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドポリアミン等のポリアミン系硬化剤、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸等の酸無水物系硬化剤、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のフェノール系硬化剤、三フッ化ホウ素等のルイス酸及びそれらの塩類、ジシアンジアミド類、ポリメルカプタン類等の硬化剤により硬化させることができる。又、硬化剤のほかに、必要に応じて、硬化促進剤、無機又は有機の充填剤、滑剤等の種々の配合剤を添加することができる。本発明のエポキシ化合物を用いたエポキシ樹脂硬化物は、難燃性が要求される広範な分野に用いることができる。具体的には、絶縁材料、積層板、封止材料、成型材料、複合材料等を例示することができる。

更に本発明のエポキシ化合物は、ポリオレフ

化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。又、触媒としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、N,N',N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の第三級アミン等を例示することができる。アルカリの使用量は、前記ポリフェノール類[II]のフェノール性水酸基1当量に対し、通常0.8～1.4モル、好ましくは0.9～1.8モルの範囲である。触媒の使用量は、フェノール性水酸基1当量に対し、通常0.001～1モル好ましくは0.005～0.5モルの範囲である。

反応温度は40～180℃、好ましくは50～120℃である。反応で生成した水を反応系外に除去しながら反応を進行させるのが好ましい。

反応終了後、副生した塩をろ過等により除去し、過剰のエピハロヒドリンを留去することに

イン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂、ポリスルホン、ポリエステル、フェノール樹脂等広範囲の合成樹脂に対して、難燃剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、着色防止剤等の特性改良剤として単独で又は混合して有効に使用することができる。

更に又、本発明のエポキシ化合物は、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリアミド等を主成分とする合成繊維に対して、耐熱安定剤、難燃剤等として有効に使用することができる。

以下、本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

温度計、攪拌器、滴下漏斗及び生成水分離装置のついた反応器に、トリス(8-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド49g及びエピクロルヒドリン88gを仕込み、窒素置換を行なった後、105℃まで加熱した。ここへ48%水酸化ナトリウム水溶液11gを40分にわたって滴下した。その間反応温度を105～110℃に保ち、水をエピクロ

ルヒドリンとの共沸により反応系外に除去し、エピクロルヒドリンは系内に戻した。

ついで、反応液を冷却し、反応系を減圧して圧力150 mm Hg とし、系を加熱して沸騰させながら、48%水酸化ナトリウム水溶液84gを2時間で滴下し、この間、水をエピクロルヒドリンとの共沸により除去した。

反応終了後、副生した塩をろ過により除去し、ろ液を濃縮することにより、淡黄色透明な半固型状のエポキシ化合物72gを得た。エポキシ当量は176 g/eq であった。

生成物の元素分析値は第一表の通りであった。

第 1 表

	実 測 値	理 論 値
炭 素	65.2%	65.6%
水 素	5.5%	5.5%
リ ン	6.2%	6.8%

## 実施例 2

トリス(8-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキシド49gの代りに、トリス(8-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)ホスフィンオキシド55gを用いる以外は、実施例1と同様に反応して黄色透明の半固型状のエポキシ化合物78gを得た。エポキシ当量は190 g/eq であった。

元素分析は第3表の通りであり、

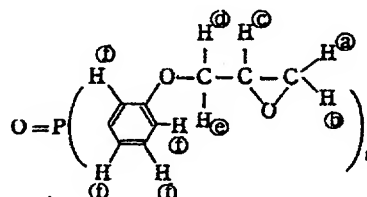
第3表 元素分析値

	実 測 値	理 論 値
炭 素	66.9%	67.2%
水 素	6.8%	6.2%
リ ン	5.7%	5.8%

生成物の構造は下記の通りであった。

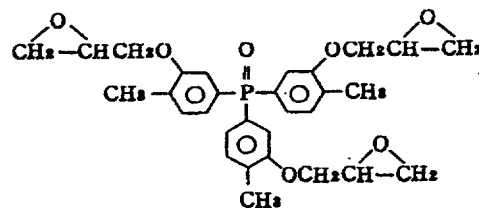
又、電界脱離質量分析の結果、生成物の分子量が494であることが確認された。更に、生成物をCDCl<sub>3</sub>中に溶解して測定した<sup>1</sup>H核磁気共鳴スペクトルの結果を第2表に示した。

以上の結果から、生成物の構造は下記の通りであることが確認された。



第 2 表

δ値 (ppm, TMS 基準)	番 号	強度比
2.7	a	1
2.85	b	1
3.8	c	1
3.9	d	1
4.25	e	1
7.1-7.4	f	4



## 参考例 1

ビスフェノールA系のエポキシ樹脂(スミエポキシ E L A-128: 住友化学製)に、実施例1および実施例2で得られたリン含有エポキシ化合物を配合し、BF<sub>3</sub>·MEA (三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体)を硬化剤に用い加熱硬化させた後、難燃性、ガラス転移温度を測定した。

難燃剤として、テトラブロムビスフェノールA系のエポキシ樹脂(スミエポキシ E S B-400: 住友化学製)及び非反応性のトリフェニルホスフィンオキシドを用いた場合、及び難燃剤を用いない場合についても測定した。配合処方及び測定結果を第4表にまとめ

た。

第4表から明らかなように、本発明の化合物を用いた硬化物は、耐燃性、耐熱性に優れていることがわかる。

第4表

処 方	本 発 明 例				比 較 例			
	1	2	8	4	5	6		
配合割合 (重量比)								
スミエボキシ ELA-128	50	80	40	50	60	100		
実施例1のエボキシ化合物	50	70	—	—	—	—		
実施例2のエボキシ化合物	—	—	60	—	—	—		
スミエボキシ ESB-400 <sup>(*)</sup>	—	—	—	50	—	—		
トリフェニルホスフィンキント	—	—	—	—	40	—		
BF <sub>3</sub> ・MEA	8	8	8	8	8	8		
リン/プロム 含量 (%)	80/0	4.1/0	8.8/0	0/28.5	4.8/0	0/0		
硬 化 条 件	180°C×2時間 + 170°C×2時間							
耐燃性	(*)2 燃焼時間 (秒)	2	1	2	2	1	>180	
	燃焼距離 (mm)	7	5	9	9	6	>75	
ガラス転移温度 (°C)	162	168	160	180	67	188		

(\*)1) 用いたスミエボキシESB-400はエボキシ当量898,プロム含量48.2%であった。

(\*)2) JIS K-6911(1979)耐燃性のA法により測定した。